OIPE JC177
MAR 3 1 2004
PATENT & TRADEMARK OFFICE

500.43624X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): ISHIKAWA, et al.

Serial No.: 10/798,328

Filed: March 12, 2004

Title: TUBE LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 31, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on:

Japanese Patent Application No. 2003-069071
Filed: March 14, 2003

A certified copy of said Japanese Patent Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

Alan E. Schiavelli
Registration No.: 32,087

AES/rr
Attachment

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００３年 ３月１４日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００３－０６９０７１

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００３－０６９０７１]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日立製作所

２００４年 ２月１６日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号 出証特２００４－３００９４５２

【書類名】　特許願

【整理番号】　1102001461

【あて先】　特許庁長官　殿

【国際特許分類】　D01F　9/00

【発明の名称】　チューブ積層体及びその製造法

【請求項の数】　11

【発明者】

【住所又は居所】　茨城県日立市大みか町七丁目１番１号
株式会社　日立製作所　日立研究所内

【氏名】　石川　敬郎

【発明者】

【住所又は居所】　茨城県日立市大みか町七丁目１番１号
株式会社　日立製作所　日立研究所内

【氏名】　山田　真治

【発明者】

【住所又は居所】　茨城県日立市大みか町七丁目１番１号
株式会社　日立製作所　日立研究所内

【氏名】　天羽　　悟

【発明者】

【住所又は居所】　茨城県日立市大みか町七丁目１番１号
株式会社　日立製作所　日立研究所内

【氏名】　日高　貴志夫

【特許出願人】

【識別番号】　000005108

【氏名又は名称】　株式会社　日立製作所

【代理人】

【識別番号】　100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】　作田　康夫

【電話番号】　03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　013088

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　チューブ積層体及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Ｃｕの化合物と、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むことを特徴とするセラミックスチューブ。

【請求項２】

前記Ｃｕの化合物と前記触媒の組成比が、Ｃｕ／触媒の元素比で１～０．５であることを特徴とする請求項１記載のセラミックスチューブ。

【請求項３】

ＣｌあるいはＢｒのいずれか一種を含むことを特徴とする請求項１記載のセラミックスチューブ。

【請求項４】

金属または金属酸化物を含むコアから２次元または３次元に伸び、かつ隣接するコアに接続した構造を有するセラミックスチューブが、基板の少なくとも一方に積層したことを特徴とするチューブ積層体。

【請求項５】

基板の少なくとも一方に基板に対してほぼ垂直に成長したセラミックスチューブを積層したチューブ積層体。

【請求項６】

少なくとも２枚の基板間に請求項１記載のセラミックスチューブがはさまれた構造を有するチューブ積層体。

【請求項７】

Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Ｃｕの化合物と、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むことを特徴とするセラミックスチューブからなる請求項４記載のチューブ積層体。

【請求項８】

Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種と、Ｃｕの化合物及びＦｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる元素を含み、Ｃ，Ｎ，Ｏを含む有機物と金属元素が結合していることを特徴とするセラミックスチューブ製造用コーティング液。

【請求項９】

前記有機物がフェノール樹脂，アクリル樹脂，エポキシ樹脂，メラミン樹脂，テトラカルボン二酸無水物の少なくとも一種であることを特徴とする請求項１２記載のセラミックスチューブ製造用コーティング液。

【請求項１０】

Ｃｌ、あるいはＢｒを含むことを特徴とする請求項１２記載のセラミックスチューブ製造用コーティング液。

【請求項１１】

有機物と金属元素からなるハイブリッドコーティング液を基材にコーティングする塗布工程，塗布液を乾燥し膜化する乾燥工程，乾燥した膜を低酸素濃度中で熱処理し熱分解する熱分解工程，高酸素濃度中で酸化分解し中空化する酸化処理工程からなることを特徴とするセラミックスチューブの製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイス，電池用部材，触媒，磁性材料、などに用いるチューブ材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】

繊維あるいはチューブ形状のセラミックスは、ガラス，セラミックス，カーボンなど多くの材料で作成されている。近年特にカーボンナノチューブが注目されており、各種電子部品，環境エネルギー関連への適用が期待されている。

【０００３】

カーボンナノチューブは、単分子層のグラファイトシートであるグラフェンの一枚を継目のない円筒形に巻いた形状、あるいは複数枚を入れ子状に積層した形

状を有するチューブや、コアとチューブが接続したハイウェージャンクションタイプのものなどその構造には多くの種類がある。また、その構成元素は炭素のほか窒素を含んだものも存在する。特に窒素を含んだナノチューブはカーボンナノチューブと区別するためＣＮｘナノチューブと呼ばれる。カーボンナノチューブ（ＣＮｘを含む）は、近年その構造から由来する特異な物性に着目して、材料科学からエレクトロニクスまでの広範囲の分野への適用が期待され新素材として注目されている。

【０００４】

このカーボンナノチューブは、一般にはプラズマＣＶＤ装置を用いて、ヘリウムガスや水素ガス中で２本の炭素電極間に直流アーク放電を起こしたときに、陽極側の炭素が蒸発して陰極側の炭素電極表面に凝集した陰極堆積物中に形成される。密閉容器中にともに炭素電極からなる陽極と陰極とを配置し、陽極および陰極にアーク放電に必要な電流を供給し、陰極の表面に接触して陰極堆積物を掻き取り回収する。この際カーボンナノチューブの他、グラファイト（煤），フラーレンが不純物として生成する場合がある。この場合必要に応じて生成物を薬品中に浸漬して、まず煤とフラーレン及びカーボンナノチューブとに精錬した後、さらに、抽出されたフラーレンとカーボンナノチューブとを別の薬品にて精錬，分離して、カーボンナノチューブだけを抽出する。

【０００５】

また、カーボンナノチューブから電子発光素子など電子デバイスを作製するために、カーボンナノチューブと導電性フィラ等の有機系バインダーとを混合して、印刷特性の良好なペーストを作製し、このペーストをセラミック基板等に印刷することが行われている。

【０００６】

さらに、カーボンナノチューブは炭素成分となる炭化水素ガスをＦｅ，Ｃｏなどの触媒と同時にプラズマ処理することで、触媒粒子状に成長させることができる。薄膜形成方法は、カーボンナノチューブ薄膜形成プラズマＣＶＤ装置を用いて、基板ホルダー上に載置された被処理基板上に、Ｎｉ，Ｆｅ、及びＣｏからなる金属から選ばれた少なくとも一種の金属、又はそれらの合金からなる基板を触

媒として使用し、特開２００１－２００７１号公報ではカーボンナノチューブを均一にかつ基板に対して垂直方向に形成している。

【０００７】

一方、酸化物チューブは気相法よりはむしろゾルゲル法などによって液相で前駆体から形成する方法が多く、Al_2O_3，TiO_2，ＺｎＯなど多くのチューブ形状の酸化物が作成されている。繊維状の高分子の表面に水酸化物を形成した後焼成すると、内部の高分子が燃焼除去され外周の水酸化物が酸化物となり中空の繊維すなわちチューブ形状の酸化物を得ることができる。その大きさは、直径数μｍ～数ｎｍと幅広い。特開２００１－２４８０２４号公報では、前駆体となる金属化合物を含有する液体に、有機物繊維を浸漬させ有機物繊維の表面に金属化合膜を形成し焼成することで０．１μｍ 以上の厚さのセラミックス中空繊維を提供している。

【０００８】

【特許文献１】

特開２００１－２００７１号公報

【特許文献２】

特開２００１－２４８０２４号公報

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の製造方法においては、従来の真空アーク蒸着源を利用したカーボンナノチューブ成膜装置の場合、上記したように、カソードターゲットとしてグラファイトを用いる真空アーク蒸着法に従って、煤，フラーレン及びカーボンナノチューブを生成させ、精錬を行ってカーボンナノチューブを抽出していたため、大変な手間を要し、カーボンナノチューブの収量が少ないという問題がある。また、カーボンナノチューブの収量が少ないとともに、陽極側の炭素電極先端の変形が大きくなるため陰極堆積物を一度生成する毎に電極を交換しなければならないという問題があり、このため、製造工程の自動化が困難であるとともに、真空アーク蒸着法を利用しているので、多量の電力を要することから、製造コストが非常にかかるという問題もあった。

【００１０】

また、生成カーボンナノチューブを有機系バインダーと混合して、得られたペーストを基板等に印刷することは非常に手間がかかることであり、ＣＶＤ装置を使用しているため、電子デバイス等に応用する際多層化を行うには順次成膜を行う必要があり、製造コスト増大の原因となり、特に多層化することが困難であった。

【００１１】

酸化物チューブは液相法により作成されるが、基板上にコーティングしても基板に対して垂直方向に選択的に成長したチューブを作成することが困難である。

【００１２】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、手間がかからず、大量にチューブ材料を製造することが可能で、また、薄膜化や多層化が容易なチューブ材料の製造法を提供するものである。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明は、Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Ｃｕの化合物と、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むセラミックスチューブであって、前記Ｃｕの化合物と前記触媒の組成比が、Ｃｕ／触媒の元素比で１～０．５ としたセラミックスチューブである。また、Ｃｌあるいは Ｂｒのいずれか一種を含むセラミックスチューブである。

【００１４】

本発明は基板上に、金属または金属酸化物を含むコアから２次元または３次元に伸びかつ隣接するコアに接続した構造、あるいは基板に対してほぼ垂直に成長した構造を有するセラミックスチューブ積層体である。また、少なくとも２枚の基板間にセラミックスチューブがはさまれた構造を有するチューブ積層体である。これらチューブ積層体を構成するチューブは、Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Ｃｕの化合物と、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を

含むセラミックスチューブであって、前記Ｃｕの化合物と前記触媒の組成比が、Ｃｕ／触媒の元素比で１～０．５ としものである。

【００１５】

また本発明は、Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種と、Ｃｕの化合物及びＦｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる元素を含み、Ｃ，Ｎ，Ｏを含む有機物と金属元素が結合していることを特徴とするセラミックスチューブ製造用コーティング液であって、前記有機物がフェノール樹脂，アクリル樹脂，エポキシ樹脂，メラミン樹脂，テトラカルボン二酸無水物の少なくとも一種としたセラミックスチューブ製造用コーティング液である。また、Ｃｌ、あるいはＢｒを含むセラミックスチューブ製造用コーティング液である。

【００１６】

本発明は、有機物と金属元素からなるハイブリッドコーティング液を基材にコーティングする塗布工程，塗布液を乾燥し膜化する乾燥工程，乾燥した膜を低酸素濃度中で熱処理し熱分解する熱分解工程，高酸素濃度中で酸化分解し中空化する酸化処理工程からなることを特徴とするセラミックスチューブの製造法である。

【００１７】

カーボンナノチューブは炭素成分となる炭化水素ガスをＦｅ，Ｃｏなどの触媒と同時にプラズマ処理することで、触媒粒子上に成長する。本発明のカーボンナノチューブにおいても、触媒成分と炭素成分となる炭化水素を使用する。従来法であるＣＶＤ法では炭化水素ガスを触媒粒子に供給しているため、触媒上で容易に成長させることができる。これに対して本発明の熱分解法では、基板上に塗布した後熱処理を行うため、炭素源となる有機物に限りがありカーボンナノチューブの生成が困難である。有機物は熱分解して気化するが、触媒と接触しないガスはそのまま系外に排出され、一部触媒と接触したガスがカーボンナノチューブとなるため、収率が低くまた不均一な膜となってしまう。そこで、本発明は、炭素源となる有機物の分子中に触媒成分を結合させ、有機－無機ハイブリッド化した材料を作製した。このようなハイブリッド材を塗布熱分解させると、触媒成分が

均一に分散していることと炭素源と触媒成分が隣接しているため、収率が高くまた均一な膜を得ることができる。

【００１８】

触媒成分としては鋭意検討の結果、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｒｕ，Ｐｔ，Ｐｄ，Ｌａの金属または化合物を使用することができる。ただし、これらの触媒だけではチューブ化する際の収率を上げことができない。Ｆｅ，Ｃｏ，Ｒｕ，Ｐｔ，Ｐｄ，Ｌａの金属または化合物の触媒作用は炭素源である有機樹脂を炭化し繊維化するものである。この場合炭素源である有機物の炭化温度は、繊維化する触媒反応温度より低いために、繊維が生成する前にグラファイト化してしまいチューブの収率が低い。そこで、助触媒としてＣｕ化合物を添加すると、炭化した炭素をガス化するとともに繊維化することができる。そのような触媒反応にはＣｕ化合物の添加量が重要で、助触媒量が多い場合はガス化した炭素源は反応することなく系外に排出され収率が低下してしまう。鋭意検討した結果Ｃｕの化合物と前記触媒の組成比が、Ｃｕ／触媒の元素比で１～０．５　とすることが好ましい。

【００１９】

また、これらの反応には触媒の添加量も重要である。触媒の添加量によりその形状が異なってくる。触媒量が多い場合は、触媒である金属元素を中心にセラミックスのコアが形成され、次いで放射状にカーボンチューブが生成する。また、それぞれのコアから成長したカーボンチューブは、隣接するコアと接触し結合する。そのために得られるカーボンチューブの構造は、コアとコアをカーボンチューブが連結したハイウェージャンクション型の形状となる。さらに塗布膜を熱分解することから、基板面に対してＺ軸方向より、Ｘ－Ｙ方向に成長し面内に配向したものが多い。これに対して触媒量が少ない場合は、サイトが少ないのでガス化される炭素源が多く基板から脱離した炭素源が触媒上で再配列するので、基板と垂直方向に成長した繊維となる。

【００２０】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【００２１】

図１は本発明により作成されるカーボンチューブの製造プロセスを示したものである。図２，図３は本発明の塗布法を用いた製造法で作成されたカーボンチューブのＳＥＭ写真である。図２はチューブ１が金属または金属酸化物を含むコア２から２次元または３次元に伸び、かつ隣接するコアに接続した構造すなわちハイウェージャンクション型チューブ３のもので、図３はチューブ４が基板に対して垂直に成長し、空洞５が基板に対し垂直に伸びている垂直成長チューブ６である。これらのカーボンチューブはサイズが外形３μｍ～３０ｎｍ，内径２μｍ～１０ｎｍのものであり、前駆体であるコーティング液の性状及び組成，触媒添加量，熱処理条件などによって異なったものが得られる。

【００２２】

図２に示した触媒成分を主体としたコアから細長いチューブが四方に伸びたハイウェージャンクション型の形状を有するチューブは、基板の面内に成長したものであるため、基板表面に各種部材を実装する場合に有効である。図３に示した基板に対して垂直に成長したチューブは、チューブ内部が表面に現れており、高表面積を維持しかつ基板と直接接続しているため、粉末を塗布したものに比べ接触抵抗が小さく、電極材料に有効である。また、いずれの構造であっても、塗布法により作成できるので低コストで材料を提供できる。

【００２３】

以下にコーティング液について説明する。コーティング液には炭素源となる有機樹脂，触媒成分であるＦｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｐｄ，Ｒｕ，Ｌａの少なくとも一種、そして助触媒であるＣｕの金属あるいは化合物からなる。

【００２４】

炭素源である有機樹脂には、ポリアミド樹脂，フェノール樹脂，アクリル樹脂，エポキシ樹脂，メラミン樹脂など酸素や窒素を含む樹脂であればよい。酸素や窒素を含むものは、添加した触媒である金属元素と結合しやすく触媒成分を高分散できる。

【００２５】

触媒成分であるＦｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｐｄ，Ｒｕ，Ｌａなどは、硝酸塩，塩化物

などの各種塩やアルコキシド等の有機金属化合物などを用いることができる。また、市販の超微粒子を使用することも可能である。触媒成分の粒子径は触媒粒子の大きさにより生成するチューブのサイズが決定するため、作成するチューブのサイズに合わせた粒子径とすることが望ましい。添加量は特に限定はないが、触媒成分の添加量が多すぎると収率が悪くなる。

【００２６】

助触媒であるＣｕの金属または化合物には、触媒成分と同様に、硝酸塩，塩化物などの各種塩やアルコキシド等の有機金属化合物などを用いることができる。助触媒の粒子径は特に限定はないが、その添加量が多すぎると収率が悪く、小さすぎると単に樹脂が炭化したカーボン膜しか得ることができない。添加量はＣｕ／触媒の元素比で１～０．５ とする。

【００２７】

次に各工程ごと詳細を以下に記す。

【００２８】

塗布工程は作成したコーティング溶液を基板上に塗布する工程である。基板上への塗布法には限定はなく、スピンコート，スプレーコート，ディップコート，ロールコートなどを用いることができる。基板材料は処理温度に耐える耐熱性や耐酸化性を有しているものであれば指定はない。通常、ガラス，セラミックス，金属のような無機物を使用するが、低温処理で行う場合はテフロン（登録商標），ポリイミドといった耐熱性高分子材料を基板として用いることもできる。また、基板を使用せずコーティング液を乾燥，焼成し、カーボンチューブ粉末を得ることもできる。

【００２９】

乾燥工程は基板に塗布したコーティング液を乾燥させ、溶剤等を除去し流動性が失われたコーティング膜を得る工程である。乾燥方法は特にその手法に限定はなく、熱風乾燥，ホットプレート，炉内乾燥などを用いることができる。また、雰囲気も限定はなく空気中，真空中，不活性ガス中いずれでもよい。

【００３０】

熱分解工程は、乾燥工程で得られたコーティング膜を繊維化する工程である。

この工程では膜の状態であった樹脂が炭素繊維となる。炭素源である樹脂は炭化する際に気化し、次いで触媒上で触媒反応によって繊維化される。従って、好ましくは樹脂が燃焼しないように真空中あるいは不活性ガス中で処理する。また、水素ガスを混合したガスを使用してもよい。加熱には樹脂を気化させるため、温度を急激に上げる方が効果的であり、赤外線ランプ加熱装置や高周波加熱装置を使用することが好ましい。加熱は触媒や樹脂成分にもよるが、３５０～８５０℃で数分～数十分間行う。繊維の成長速度は触媒反応であるため非常に速い。また、ＣＶＤのように常に原料ガスを供給するわけではないので、コーティング膜の反応が終了し炭素源がなくなる時間も速く、短時間で完了できる。

【００３１】

酸化処理工程は繊維状生成物をチューブ化する工程である。触媒反応により生成した炭素繊維は外周が緻密でグラファイト化しており、内部が無定形の炭素からなっている。グラファイトは数百度では燃焼せず、無定形炭素は燃焼してしまう。このため酸素中で加熱すると内部の無定形炭素が燃焼除去され、外周のグラファイトが残りチューブ化することができる。酸化処理は、添加し残存している触媒にもよるが、３５０～８５０℃で３～６０分程度行う。

【００３２】

（実施例１）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＦｅを用いてカーボンチューブを作成した。

【００３３】

硝酸鉄をエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＦｅ錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【００３４】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しＦｅＯ換算で２０ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＦｅに対し元素比で０．８とした。

【００３５】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は８５０℃で５分間、酸化処理は８００℃で１時間行った。

【００３６】

（実施例２）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＦｅを用いてカーボンチューブを作成した。

【００３７】

硝酸鉄をエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＦｅ錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【００３８】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しＦｅＯ換算で５ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＦｅに対し元素比で０．８とした。

【００３９】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は８５０℃で５分間、酸化処理は８００℃で１時間行った。

【００４０】

（実施例３）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＣｏを用いてカーボンチューブを作成した。

【００４１】

硝酸コバルトをエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＣｏ錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【００４２】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含

む化合物を、樹脂固形分重量に対しＣｏＯ換算で５ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＣｏに対し元素比で０．８とした。

【００４３】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は８５０℃で５分間、酸化処理は８００℃で１時間行った。

【００４４】

（実施例４）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＰｄを用いてカーボンチューブを作成した。

【００４５】

塩化パラジウムをエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＰｄ錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【００４６】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しＰｄＯ換算で５ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．８とした。

【００４７】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は８５０℃で１分間、酸化処理は７００℃で１時間行った。

【００４８】

（実施例５）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＲｕを用いてカーボンチューブを作成した。

【００４９】

塩化ルテニウムをエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＲｕ錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【００５０】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しRuO_2換算で５ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＲｕに対し元素比で０．８とした。

【００５１】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は８５０℃で２分間、酸化処理は８００℃で１時間行った。

【００５２】

（実施例６）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＰｔを用いてカーボンチューブを作成した。

【００５３】

塩化白金酸をエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＰｔ錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。

【００５４】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しＰｔＯ換算で５ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｔに対し元素比で０．８とした。

【００５５】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は８５０℃で１分間、酸化処理は８００℃で１時間行った。

【００５６】

（実施例７）

炭素源にフェノール樹脂，触媒成分にＦｅ－Ｌａを用いてカーボンチューブを作成した。

【００５７】

硝酸鉄と硝酸ランタンをエタノールに溶解し、２，４－ペンタンジオンを添加した後８０℃で１時間加熱撹拌してＦｅ－Ｌａ混合錯体を形成させ触媒成分を含む化合物を作成した。なお、Ｆｅ：Ｌａ比は１：０．５ とした。

【００５８】

次に日立化成製フェノール樹脂（４９００，商品名）に作成した触媒成分を含む化合物を、樹脂固形分重量に対しＦｅＯ換算で５ｗｔ％添加した。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＦｅに対し元素比で０．８とした。

【００５９】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、チューブ形成は８５０℃で２分間、酸化処理は８００℃で１時間行った。

【００６０】

表１に実施例１～７で作成したカーボンチューブの外形と内径、そして形状を調べた結果を示した。実施例１のように触媒量が多いとチューブ形成サイトが多くなるために触媒成分を主体としたコアから細長いチューブが四方に伸びたハイウェージャンクション型の形状（図２）をとる。これに対して実施例２～７のように、触媒量が少なくなると基板に対して垂直に成長したチューブ（図３）を得ることができる。本発明の製造法は、ＣＶＤ等と異なり炭素源に限りがあるため、触媒量によりその形状が異なってくる。さらに実施例７のように触媒成分を複数使用してチューブを作成することもできる。

【００６１】

【表１】

表　1

	外　径	内　径	形　状
実施例1	80nm	50nm	ハイウェージャンクション
実施例2	800nm	80nm	垂直成長チューブ
実施例3	650nm	50nm	垂直成長チューブ
実施例4	2μm	300nm	垂直成長チューブ
実施例5	1μm	200nm	垂直成長チューブ
実施例6	1.5μm	280nm	垂直成長チューブ
実施例7	850nm	120nm	垂直成長チューブ

【００６２】

（実施例８）

塩化パラジウムにエタノールアミンを２倍mol 加えた。次に、ｓＢＰＤＡ（３，３′－４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸無水物）をＮ－メチルピロリドンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、２時間撹拌した。なお、Ｐｄ：ｓＢＰＤＡモル比は１：１とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．８とした。

【００６３】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は６５０℃で２分間、酸化処理は５５０℃で１時間行った。

【００６４】

（実施例９）

塩化パラジウムにエタノールアミンを２倍mol 加えた。次に、エポキシ樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、２時間撹拌した。なお、Ｐｄ：エポキシ樹脂重量比は１：５とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成

分であるＰｄに対し元素比で０．８とした。

【００６５】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は６５０℃で２分間、酸化処理は５５０℃で１時間行った。

【００６６】

（実施例１０）

塩化パラジウムにエタノールアミンを２倍mol 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、２時間撹拌した。なお、Ｐｄ：アクリル樹脂重量比は１：５とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．８とした。

【００６７】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は６５０℃で２分間、酸化処理は５５０℃で１時間行った。

【００６８】

表２に実施例８～１０で作成したカーボンチューブの外形と内径及びその形状を示した。実施例８～１０のように炭素源にはフェノールのほかポリイミド（イミド）、エポキシ樹脂，アクリル樹脂を用いてもカーボンチューブを作成できる。また、このほか、メラミン樹脂，フラン樹脂、などや樹脂の混合系を用いても作成できる。

【００６９】

【表２】

表　２

	外　径	内　径	形　状
実施例8	800nm	100nm	垂直成長チューブ
実施例9	1.5μm	300nm	垂直成長チューブ
実施例10	1.5μm	350nm	垂直成長チューブ

【００７０】

（実施例１１）

塩化パラジウムにエタノールアミンを２倍mol 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し、２時間撹拌した。なお、Ｐｄ：アクリル樹脂重量比は１：５とした。さらに、硝酸銅を加えコーティング液を作成した。なお、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で１．０とした。

【００７１】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでカーボンチューブを作成した。なお、熱分解は６５０℃で２分間、酸化処理は５５０℃で１時間行った。

【００７２】

（実施例１２）

（実施例１１）と同様にカーボンチューブを作成したが、Ｃｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．５ とした。

（比較例１）

（実施例１１）と同様にカーボンチューブを作成したが、Ｃｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．４とした。

（比較例２）

（実施例１１）と同様にカーボンチューブを作成したが、Ｃｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で１．２とした。

【００７３】

実施例１１，１２は外形１．５　～２μｍ，内径２００～４００ｎｍで基板に対して垂直に成長したチューブを得ることができた。一方、比較例１では、Ｃｕ比率が０．４　と小さいために十分に触媒反応が進まず、バルク上のカーボン上にカーボンのナノ粒子が存在する構成となっており、比較例２ではＣｕ比率が大きいので触媒反応が進行しすぎてしまい、垂直に成長したチューブを得ることができるものの基板表面に点在しており収率が低くなっている。このようにＣｕ比率が０．５～１．０であれば垂直方向に成長したチューブを得ることができる。

【００７４】

以上のようにカーボンチューブを作成することができる。酸化物チューブも工程はカーボンチューブと同様にして行う。ただし酸化物チューブの場合、加熱工程は若干の酸素を混入させて行う。触媒上で炭素源とともに繊維化するため、加熱工程で得られたものがカーボンと金属酸化物の混合物であり、外周に金属酸化物が多く、内部は無定形炭素が多く存在している。酸化処理工程では、金属酸化物は燃焼で除去できないので完全なチューブにはなりにくく、その断面は内部が蜘蛛の巣状の繊維が存在した構造となっている。また外周の表面にも混在していた炭素が抜けた穴が生じるため多孔質状態となっている。前駆体の段階から金属元素と炭素は高分散した状態であるため、加熱時に生成した繊維状生成物中の炭素はグラファイト化しにくく外周部であっても無定形の炭素が多い。しかし、グラファイト化した部分が存在する場合もありグラファイト含有酸化物チューブとなることもある。

【００７５】

（実施例１３）

コーティング液中にスズ化合物を添加し、酸化スズチューブを作成した。

【００７６】

塩化パラジウムにエタノールアミンを２倍mol 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し２時間撹拌した後、硝酸銅を加えた。なお、Ｐｄ：アクリル樹脂重量比は１：５とし、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．８　とした

。さらに、塩化スズをエタノールに溶解したスズ溶液を添加し、コーティング液とした。スズ化合物の添加量はSnO_2換算で、樹脂固形分：SnO_2重量比を１：３とした。

【００７７】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスで酸化スズチューブを作成した。なお、熱分解は６５０℃で２分間、酸化処理は５５０℃で１時間行った。

【００７８】

（実施例１４）

コーティング液中にチタン化合物とスズ化合物を添加し、SnO_2－TiO_2複合酸化物チューブを作成した。

【００７９】

塩化パラジウムにエタノールアミンを２倍mol 加えた。次に、アクリル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、先に作成したパラジウム液を添加し２時間撹拌した後、硝酸銅を加えた。なお、Ｐｄ：アクリル樹脂重量比は１：５とし、助触媒であるＣｕ化合物の添加量は触媒成分であるＰｄに対し元素比で０．８ とした。さらに、塩化チタンと塩化スズをエタノールに溶解したチタンースズ混合溶液を添加し、コーティング液とした。なお、TiO_2 とSnO_2の複合比はTiO_2：SnO_2 重量比で５：１とした。チタン化合物の添加量はTiO_2 換算で、樹脂固形分：TiO_2 重量比を１：３とした。

【００８０】

このコーティング液をガラス基板にコーティングし、図１に示したプロセスでSnO_2－TiO_2 複合酸化物チューブを作成した。なお、熱分解は７５０℃で２分間、酸化処理は５５０℃で１時間行った。

【００８１】

実施例１３，１４で作成したセラミックスチューブをＳＥＭで観察すると、外形５００～３００ｎｍ，内径８０～５０ｎｍのチューブが基板に対し垂直に成長していた。また、得られた酸化物チューブは完全なチューブではなく、その断面は内部が蜘蛛の巣状の繊維が存在した構造となっていた。このように、本発明に

より酸化物チューブあるいは２種類の酸化物を複合した複合酸化物チューブを作成できた。さらに、ＺｎＯ，Al_2O_3，SiO_2 などについても同様に行ったところ、実施例１３，１４のようなチューブを得ることができ、さらに、数種類の酸化物を複合することもできることがわかった。このような酸化物チューブは基板に直接接続したチューブであるため、接触抵抗が小さくかつ高表面積であり、燃料電池用電極や太陽電池用電極として使用することができる。また、塗布法で作成できることより、低コストで材料を提供することができる。

【００８２】

以上のように本発明によりカーボンチューブや各種酸化物チューブを塗布法により作成できる。これらのチューブは基板上に作成するものである。これまでは単層基板上に作成した実施例を示したが、本発明では、積層化をすることもできる。次に積層体を作成した実施例を説明する。

【００８３】

（実施例１５）

本発明によれば基板上に塗布したチューブ前駆体である塗布膜が樹脂であるため、これを接着剤として乾燥工程で積層化まで行うことができる。図４には積層工程の流れを示した。基板上にある程度厚膜化して乾燥させたコーティング膜上に基板を載せ、必要であればこれを繰り返しｎ層積層し、得られた積層体を過熱することで基板間に挟まれたコーティング膜が接着層となり硬化する際に基板を接着し前駆体積層板を得ることができる。なお積層する基板やコーティング膜は同じものであっても異なった種類のものであってもよい。

【００８４】

コーティング液を接着剤として基板を貼り付け、積層化した後熱処理することで積層体を作成した一例を図４に示した工程図に従い説明する。

【００８５】

銅箔７に実施例５で作成したコーティング液をスプレー法により塗布した後、１６０℃で乾燥し銅箔７上に塗布膜８を作成し塗布膜付銅箔９を作成した。このような塗布膜付銅箔９を数枚作成した。作成した塗布膜付銅箔を重ね３kg／cm^2、２２０℃で熱プレスし銅積層板１０を作製した。次に銅積層板１０を真空中

６５０℃で２分間処理し、さらに空気中５５０℃で酸化処理を１時間行い、銅箔チューブ積層体１１を作成した。作成した銅箔チューブ積層体１１は、銅箔面に対して垂直方向にチューブ１２が成長しており、さらに生成したチューブ１２が上下の銅箔７を接続している。このように、本発明により銅箔面に対して垂直方向に成長したチューブによって接続した積層体を作成することができる。このような積層体は各種電池用電極として使用できる。銅基板上に粉末を塗布し成型した電極と異なり、高表面積を維持し接触抵抗が小さい電極材料を得ることができる。また、チューブを塗布法により作成できるため、低コストで提供することができる。

【００８６】

また、積層体に用いる基板材料は銅箔以外であっても作成できる。アルミナ，窒化アルミニウムなどのセラミックスやセラミックス基板表面に導電膜を形成した積層基板あるいはアルミ、チタンなどのクラッド材を用いることができる。基材の耐熱性や耐酸化性によっては、チューブ形成条件や酸化処理条件を基材に合わせた条件に合わせることが好ましい。このような積層体は耐熱性，耐酸化性等を有する基材を用いるので、高温下、空気中でも使用できる電極材料である。

【００８７】

【発明の効果】

簡易装置を使用し、セラミックスチューブの生産能力が高く、電力の消費量が低く、製造コストの安い、セラミックスチューブを製造することが可能で、また、薄膜化や多層化が容易なセラミックスチューブの製造法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明のチューブ製造工程を示す図。

【図２】

基板面内方向に成長したチューブのＳＥＭ写真。

【図３】

基板に対して垂直方向に成長したチューブのＳＥＭ写真。

【図４】

本発明のチューブ積層体の製造工程を示す図。

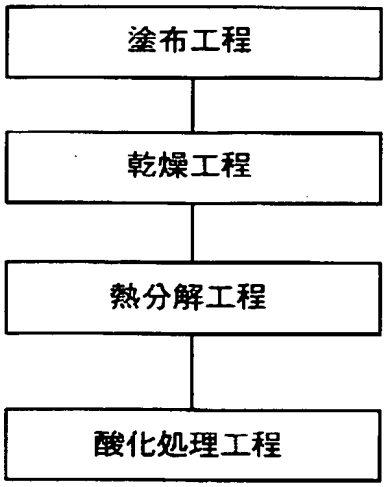
【符号の説明】

１，１２…チューブ、２…コア、３…ハイウェージャンクション型チューブ、４…チューブ、５…空洞、６…垂直成長チューブ、７…銅箔、８…塗布膜、９…塗布膜付銅箔、１０…銅積層板、１１…銅箔チューブ積層体。

【書類名】　図面

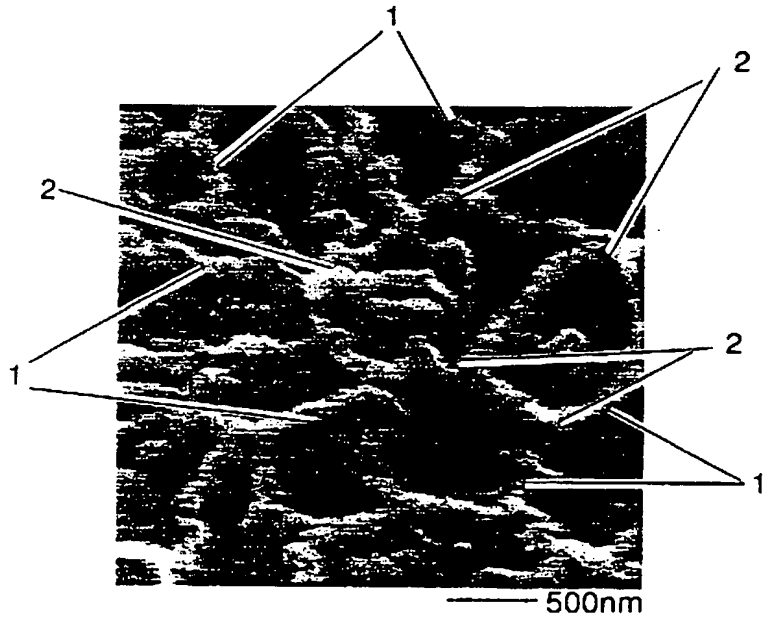
【図１】

図　1



【図２】

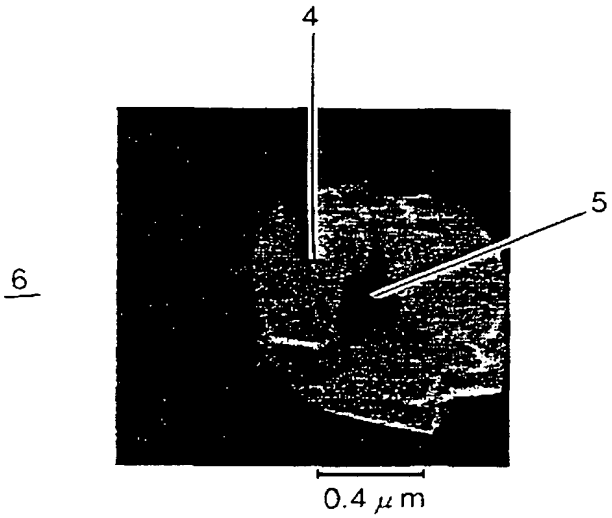
図　2



3

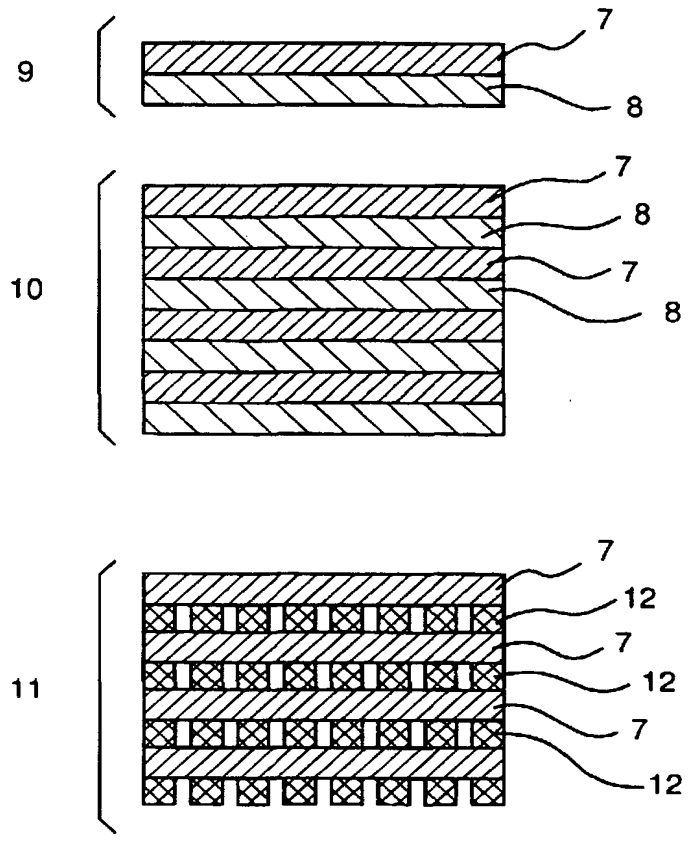
【図３】

図　3



【図４】

図　4



【書類名】　要約書

【要約】

【課題】

手間がかからず、大量にチューブ材料を製造することが可能で、また、薄膜化や多層化が容易なチューブ材料の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】

触媒金属と有機物をハイブリッド化したコーティング液を使用し、塗布，乾燥熱分解工程等を経て、簡単に低コストでセラミックスチューブを製造する。Ｃ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｓｎ，Ａｌ，希土類元素の少なくとも一種を含むセラミックスに、Ｃｕの化合物と、Ｆｅ，Ｃｏ，Ｐｔ，Ｒｕ，Ｐｄ，Ｌａの群から選ばれる少なくとも一種からなる触媒を含むことを特徴とするセラミックスチューブ。

【選択図】　図１

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－０６９０７１
受付番号	５０３００４１７２４０
書類名	特許願
担当官	第六担当上席　　００９５
作成日	平成１５年　３月１７日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成15年 3月14日

次頁無

特願２００３－０６９０７１

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　［０００００５１０８］

１．変更年月日　１９９０年　８月３１日
［変更理由］　新規登録
住　所　東京都千代田区神田駿河台４丁目６番地
氏　名　株式会社日立製作所